pH 值对马氏体沉淀硬化不锈钢 PH13-8Mo 腐蚀电化学行为的影响

李雪莹，范春华，吴钱林，钟宁，董丽华，尹衍升 *

上海海事大学海洋科学与工程学院，上海 201306

摘要：通过静态浸泡腐蚀实验以及极化曲线测试、电化学阻抗谱测试、Mott-Schottky 曲线等电化学测试技术，结合扫描电子显微镜技术研究了马氏体沉淀硬化不锈钢 PH13-8Mo 在不同 pH 值的 0.5mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中的腐蚀行为。结果表明：PH13-8Mo 的耐蚀性随着溶液 pH 值的升高而增强，不同的 pH 值能改变腐蚀的速率及腐蚀产物的形貌。随着溶液 pH 值的升高，腐蚀电流密度 I_{corr} 减小，极化电阻 R_p 增大，容抗弧的幅值增大，钝化膜中缺陷密度降低，钝化膜的致密性增强，耐腐蚀性能提高。

关键词：极化曲线；电化学阻抗谱；Mott-Schottky 曲线；钝化膜；pH 值

Effect of pH Value on Corrosion Electrochemical Behavior of PH13-8Mo Precipitation Hardening Stainless Steel

Li Xueying, Fan Chunhua, Wu Qianlin, Zhong Ning, Dong Lihua, Yin Yansheng

College of Marine Science and Engineering，Shanghai Maritime University，Shanghai 201306，China

Abstract: The corrosion electrochemical behaviors of martensite precipitation hardening stainless steel PH13-8Mo in different pH values of 0.5mol/L Na_2SO_4 solution were investigated by a static immersion corrosion tests, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky curve electrochemical measurement techniques, combined with scanning electron microscope technology. The results show that, the corrosion resistance of the PH13-8Mo are enhance with the increased of the pH values, the different pH value could change the corrosion rate and the morphology of the corrosion products. The corrosion current density j_{corr} decrease, the polarization resistance R_P and capacitive arc amplitude increases as the pH value of the solution increase, and the low density of defects in the passive film with resistant corrosion performance improve.

Key words: polarization curve；electrochemical impedance spectroscopy (EIS)；Mott-Schottky curve； passive film；pH value

1 前言

不锈钢的优异耐腐蚀性能主要归因于 Cr 的钝化作用。当 Cr 含量超过 11%时，金属表面能够自发生成连续致密的铬氧化物薄膜（Cr_2O_3），使基体金属与腐蚀介质隔离，阻止了金属与腐蚀性离子的接触，使金属的耐腐蚀性能得到显著提升[1-4]。钝化膜的性能、组成、结构与各类局部腐蚀的萌生有关，钝化膜结构的完整性、致密性与均一性是不锈钢耐腐蚀的重要原因之一。由于介质中的 Cl^-、SO_4^{2-}、OH^-、O_2、H^+等，在金属材料表面会出现竞争吸附现象，对腐蚀的影响表现出协同效应[5-10]。而目前的研究多集中在酸性溶液中 Cl^-、H_2S 或 $S_2O_3^{2-}$

基金项目：国家重点基础研究发展计划（No.2014CB643306）资助

作者简介：李雪莹，女，1980 年生，博士研究生

通信作者：尹衍升 Email: ysyin@shmtu.edu.cn

对不锈钢钝化膜的破坏作用方面[11-14]，并认为 Cl^-的存在会对金属的钝化膜起到直接的破坏作用，$S_2O_3^{2-}$是导致钝化膜退化最有害的离子之一，钝化膜的稳定性随溶液 pH 值的升高而增强。关于溶液的 pH 值单一因素对不锈钢的耐腐蚀性能影响的深入研究还比较少，本文以不同 pH 值的 0.5mol/L 的 Na_2SO_4 溶液作为电解液，应用静态浸泡方法和极化曲线测试、电化学阻抗谱技术以及 Mott-Schottky 曲线，结合扫描电子显微（SEM）技术，研究了 pH 值的变化对马氏体沉淀硬化不锈钢 PH13-8Mo 腐蚀行为的影响，探讨了该不锈钢表面去钝化腐蚀与 pH 值之间的关系，对于选择该材料的应用环境有重要的参考价值。

2 实验方法

实验用材料为马氏体沉淀硬化不锈钢 PH13-8Mo，其化学成分为（质量分数/%）：C≤0.05，Mn≤0.10，Si≤0.10，P≤0.10，S≤0.002，Cr：12.25~13.25，Ni：7.50~8.50，Mo：2.00~2.50。热处理制度为 950℃保温 1h 后油淬，然后 0℃深冷 1h，空冷后 510℃保温 4h。

热处理后的样品线切割为 10mm×10mm×5mm 的试样；经耐水砂纸逐级打磨至 400 号，选择其中一个面为工作面，背面与铜导线焊接，除工作面外其余表面用环氧树脂封装干燥后，进一步打磨至 1000 号，然后用去离子水清洗，无水乙醇中超声 10min 去油干燥后备用。静态浸泡试样用耐水砂纸水磨至 1500 号。

腐蚀介质为 0.5mol/L 的 Na_2SO_4 溶液，滴加 H_2SO_4 调整其 pH 值至 0.5、1、2、3、4、5，温度为 25℃，将试样浸泡其中，时间为 7d。

用瑞士万通 Autolab 电化学工作站和三电极体系测试马氏体沉淀硬化不锈钢 PH13-8Mo 的电化学性能，所用溶液与浸泡实验用的溶液相同。参比电极为饱和甘汞电极（SCE），辅助电极为 Pt 电极（15mm×15mm）；测量不同 pH 值的试样的极化曲线（PDP）、电化学阻抗谱（EIS）和 Mott-Schottky 曲线。在开路电位下浸泡 60min 后使其腐蚀电位基本达到稳定后进行测试，极化曲线测量的扫描速率 2mV/s。电化学阻抗谱测试的激励信号是幅值为 10mV 的正弦波，在自腐蚀电位下进行测量，测量频率范围为 10^{-2}~10^4Hz。Mott-Schottky 曲线测试时施加正弦交流电压幅值为 10mV，测试频率范围为 10^{-2}~10^4Hz，分析频率为 10^3Hz，扫描的电位区间为该钢种的钝化区。所有电化学测试溶液均未除氧，并在恒温水浴装置（25±0.2）℃中进行。用 JSM-7500F 型扫描电镜（SEM）观察试样表面腐蚀形貌。

3 结果与分析

3.1 腐蚀形貌分析

为了考察溶液 pH 值对马氏体沉淀硬化不锈钢 PH13-8Mo 腐蚀行为的影响，对比了样品在不同 pH 值的 0.5mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中浸泡 7d 后样品的表面形貌，如图 1 所示。

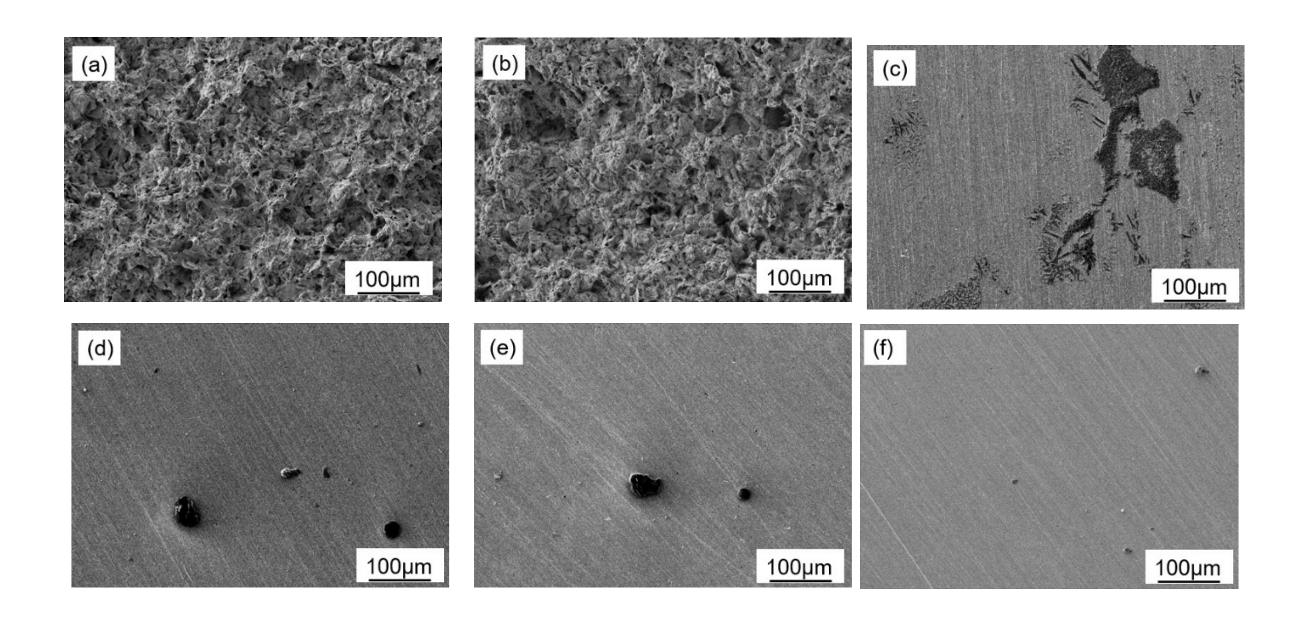


图 1 PH13-8Mo 在不同 pH 值的 0.5mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中浸泡 7d 后样品的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of the PH13-8Mo sample immersion in Na_2SO_4 solution with different pH values

（a）pH=0.5；（b）pH=1；（c）pH=2；（d）pH=3；（e）pH=4；（f）pH=5；

3.2 极化曲线分析

图 2 所示为 PH13-8Mo 在不同 pH 值的 Na_2SO_4 溶液中的极化曲线。可以看出，溶液的 pH 值的变化对 PH13-8Mo 的极化特性有较大的影响。溶液 pH 值在 0.5-3 时的阴极区，阴极去极化过程主要是 H^+的去极化反应，而且随着 pH 值的升高，在相同电位下的阴极扩散电流密度减小，在 pH1 时为 82.2mA/cm^2，pH3 时为 0.824 mA/cm^2，其极限电流密度的比值为 99，该比值和溶液中 H^+浓度的比值 100 接近，这说明 pH≤3 时阴极反应主要是析氢反应。当溶液的 pH 值为 4 时，如果以氢离子浓度计算其极限扩散电流密度，假定其扩散系数以及扩散层的厚度不随浓度改变而改变，根据类比，其值应为 8.24μA/cm^2，而实际的数值为 138μA/cm^2，与 pH1 极限电流密度的比值接近 600，该比值小于溶液中 H^+浓度的比值 1000；另一方面考虑到当溶液的 pH 值增大时氧的溶解度增加，此时氧的去极化过程开始发挥作用，阴极区域的扩散电流变得更加明显。因此，氧的去极化反应成为主要的阴极反应。当溶液的 pH 值为 5 时，一方面试样表面和溶液本体中的 H^+浓度差变大，由极限扩散电流密度比和溶液中和 H^+浓度的比值差也可以证实这一点。pH 值为 5 时的极限扩散电流密度为 82.5uA/cm^2，与 pH1 时的 82.2μA/cm^2 相比，比值接近 1000，该比值和溶液中 H^+浓度的比值 10000 相差一个数量级，可见 pH 值为 5 时，阴极反应也以吸氧反应为主。

表 1 为极化曲线的动力学参数进行拟合结果。从表 1 中可以看出，pH=1 时阴极塔菲尔斜率 β_c 为 65.3010mV/dec，而 pH=3 时阴极塔菲尔斜率 β_c 为 117.140mV/dec，由于 PH13-8Mo 在 pH≤3 酸性溶液中阴极反应主要为析氢反应，根据析氢反应机理及其动力学计算[16]，pH=3 时，反应速度的控制主要为氢离子的放电反应所控制，而 pH=1 时，反应速度则主要由电化

学脱附或者化学脱附所控制。

表 1 PH13-8Mo 在不同 pH 值的 Na_2SO_4 溶液中的极化曲线拟合结果

Table 1 The fitting results for the polarization curve of PH13-8Mo in Na_2SO_4 solution with different pH

pH 值	E_{corr}/ mV	β_a/(mV/dec)	β_c(mV/dec)	j_{corr}/(uA/cm^2)	R_p/Ω·cm^2
0.5	-361.380	259.790	44.3980	171.710	95.9050
1	-358.300	269.730	65.3010	48.5760	506.420
2	-372.480	272.220	72.1600	16.2130	1335.50
3	-385.350	273.710	117.140	11.2330	3171.70
4	-409.80	279.180	177.660	8.24970	5715.60
5	-405.830	273.710	252.640	7.18500	7941.00

在阳极区间，在 pH0.5、pH1 和 pH2 的 Na_2SO_4 溶液中的极化曲线存在明显的阳极溶解区，呈现出明显的活化-钝化过度转变特征。在该区域内电流密度随电位上升明显增大，直到达到最大值，即临界致钝电流密度，分别为 0.213mA/cm^2、62.7uA/cm^2 和 37.3uA/cm^2。这是由于在此活化区间内 Fe、Cr、Ni、Mo 等元素都发生了快速的溶解[17]，生成了阳离子，并且溶解速率大于钝化膜的生成速率，因此，基体金属来不及钝化就发生溶解。这与样品在不同 pH 值的 Na_2SO_4 溶液中浸泡 7 天后的腐蚀形貌对应一致，在 pH0.5 和 pH1 的 Na_2SO_4 溶液中浸泡时试样表面首先发生了阳极溶解，钝化膜受到破坏，使得腐蚀相对严重。

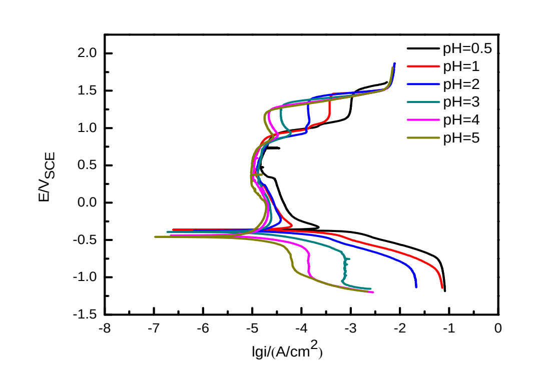


图 2 PH13-8Mo 在不同 pH 值的 Na_2SO_4 溶液中的极化曲线

Fig. 2 The polarization curves of PH13-8Mo in Na_2SO_4 solution with different pH values

与 pH0.5、pH1 和 pH2 的 Na_2SO_4 溶液中的极化曲线不同，PH13-8Mo 在 pH3、pH4 和 pH5 的 Na_2SO_4 溶液中的极化曲线不存在阳极溶解区，而直接进入钝化区，腐蚀电流密度 j_{corr} 随着电位的升高变化不大，这主要是因为随着溶液 pH 值的升高，溶液中的 H^+浓度降低，对应基体中各合金元素氧化物的热力学稳定性增加，试样表面上对应阳离子浓度降低，钝化膜处于溶解和生成的过程，且随着溶液 pH 值的升高，钝化膜的溶解速率小于生成速率，试样表面不易被活化，阴极极化过程受到抑制，从而抑制了金属的溶解，此时试样表面较容易形成难溶的钝化膜层，如 Fe_3O_4、Cr_2O_3 等[17]。

在 pH3、pH4 和 pH5 的 Na_2SO_4 溶液中的极化曲线存在明显的过钝化区电流峰。这是由

于随着外加电位的继续增大，试样表面的钝化膜层发生溶解，Fe 和 Cr 等以高价离子形式溶解到溶液中[17]。钝化膜的破坏起源于点蚀的形核，随着点蚀数量的增多和点蚀深度的增加，腐蚀电流密度继续增大。

从极化曲线还可以看出，随着溶液 pH 值的升高，腐蚀电流密度 j_{corr} 降低，维钝电流密度减小，极化电阻 R_p 增大，所有这些参数的变化都说明了随着溶液 pH 值的升高，膜层的钝化性增强，试样耐蚀性提高。

3.3 电化学阻抗谱测试

图 3 所示为 PH13-8Mo 在不同 pH 值的 Na_2SO_4 溶液中的电化学阻抗谱曲线，可以用来评价该材料表面钝化膜的耐腐蚀性能及稳定性。可以看出，在不同 pH 值的酸性溶液中样品的阻抗谱有明显差异。从 Nyquist 曲线中可以看出，随着溶液 pH 值的增大，容抗弧的幅值愈来愈大，这说明样品的表面发生腐蚀反应的阻力增大，样品的耐蚀性逐渐增强。这与极化曲线和全面浸泡的实验结果一致。但随着溶液 pH 值的变化，阻抗图谱中的形状发生明显变化。在 pH0.5、pH1 和 pH2 的溶液中，Nyquist 曲线图中出现了两个容抗弧，高频容抗弧的幅值相对较小，而低频容抗弧的幅值较大。而且随着溶液 pH 值的升高，高频容抗弧的幅值

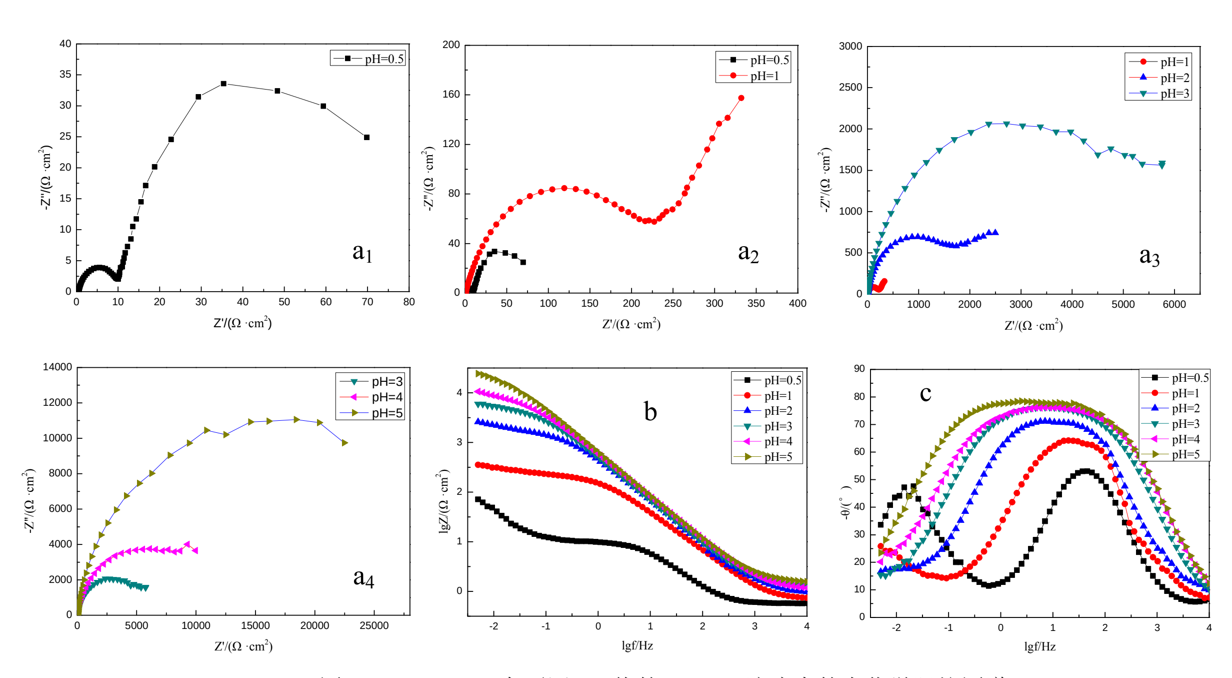


图 3　PH13-8Mo 在不同 pH 值的 Na_2SO_4 溶液中的电化学阻抗图谱

Fig.3 The electrochemical impedance spectroscopy of PH13-8Mo with different pH value in Na_2SO_4 solution

（a_1-a_4）Nyquist plot；（b）Bode plot（module -frequency plot）；（c）Bode plot（phase angle- frequency plot）

逐渐增大，由 pH0.5 的溶液中低频容抗弧的幅值约为高频容抗弧幅值的 7 倍，到 pH1 的溶液中低频容抗弧的幅值约为高频容抗弧幅值的 2 倍，再到 pH2 的溶液中低频容抗弧的幅值与高频容抗弧幅值接近。而当 pH 值＞2 时，两个容抗弧已经无法区分。

由于低频容抗弧反应的是工作电极表面电化学反应过程，即钝化膜界面和溶液界面的电荷转移行为；而高频容抗弧反映的是电极表面生成的钝化膜的性质[16]，即钝化膜的电容与电阻。从 Bode 曲线上看出，随着溶液 pH 值的升高，阻抗模和相位角值均增大，而相位角的峰也逐渐变宽。这说明钝化膜的钝化能力有不同程度的提高，这也反映了该钝化膜对基体的保护作用升高，这是由于不锈钢在溶液中表面钝化时，钝化膜的生长是通过膜中离子的迁移来实现的，当膜的生长速率和溶解速率达到动态平衡时会形成稳定的钝化膜。而在这一过程中，H^+的作用有两个，一个是当 H^+的浓度高于一定值时，钝化膜的溶解速率大于生成速率，使得局部区域钝化膜多孔，完整性较差，基体金属直接被溶解；另一个是当 H^+的浓度低于一定值时，反而促进钝化膜的形成。这时随着溶液 pH 值的升高，H^+的浓度降低，各合金元素形成的氧化物或水化物趋于稳定，钝化膜也趋于完整和致密。相应的阻抗模-频率曲线出现了两个峰，这说明钝化膜的阻抗由两个时间常数确定，对图 3 的交流阻抗图谱采用等效电路进行分析，如图 4 所示，对该等效电路

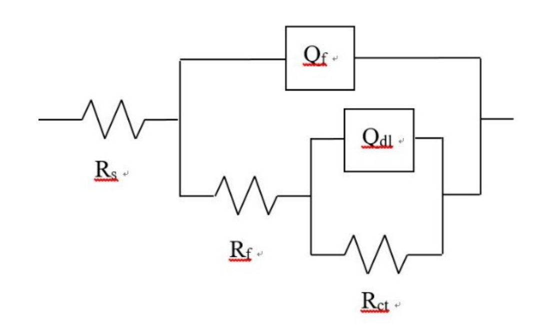


图 4 图 3 中的交流阻抗图谱采用的拟合等效电路图

Fig.4 Equivalent electronic circuit used for fitting impedance showed in fig.3

表 2 图 3 中阻抗谱的拟合结果

Table 2 The fitting results for the impedance spectroscopy showed in fig.3

pH 值	R_s/(Ω·cm²)	Q_f Y_0/(Ω⁻¹·cm⁻²·sⁿ)	Q_f n	R_f/(Ω·cm²)	Q_{dl} Y_0/(Ω⁻¹·cm⁻²·sⁿ)	Q_{dl} n	R_{ct}(Ω·cm²)
0.5	1.557	3.998×10^{-3}	0.85	10.23	0.326	0.99	58.87
1	1.660	8.426×10^{-4}	0.81	218.1	0.029	0.79	1391
2	1.573	4.314×10^{-4}	0.86	1686	8.406×10^{-3}	0.78	1857
3	1.826	4.036×10^{-4}	0.86	5101	7.157×10^{-3}	0.81	1967
4	1.292	3.495×10^{-4}	0.95	8562	3.292×10^{-3}	0.85	5138
5	1.589	1.178×10^{-4}	0.87	24810	2.004×10^{-4}	0.84	27530

进行拟合，结果见表 2。其中 R_s 为溶液电阻，R_f 为离子穿越钝化膜时的阻抗，Q_f 为钝化膜的容抗，R_{ct} 为电化学转移电阻，Q_{dl} 为双电层容抗。从图 3 和表 2 中可以看出，随着溶液 pH 值的升高，钝化膜的电阻和电化学转移电阻均增大，而容抗均减小，这也说明了钝化膜的完整性和致密性随之升高，离子穿越钝化膜的阻力升高，膜层对基体的保护作用升高，试样的腐蚀速率降低，耐蚀性提高。

3.4 Mott-Schottky 曲线测试

为了进一步研究 PH13-8Mo 在不同 pH 值的溶液中钝化膜的性能对耐腐蚀性能的影响，本文用 Mott-Schottky 曲线研究了不同 pH 值溶液中钝化膜的特性。

由于不锈钢的耐蚀性与其表面钝化膜的组成、结构及厚度等存在很大的关系，钝化膜的耐蚀性与其半导体特性密切相关[18-21]，而钝化膜的半导体行为又取决于钝化膜存在何种主导缺陷。根据电子能带理论，如果钝化膜中存在多余的间隙金属阳离子时，钝化膜一般表现为 n 型半导体特性，表现在 Mott-Schottky 曲线上直线段斜率为正的部分；相反如果存在金属阳离子空位时，表现为 p 型半导体特性，此时表现为 Mott-Schottky 曲线上直线段斜率为负的部分。研究表明，Cr 的氧化物位于钝化膜的内层呈 p 型半导体特性，而 Fe 的氧化物和水化物位于钝化膜的外层呈 n 型半导体特性[22,23]。

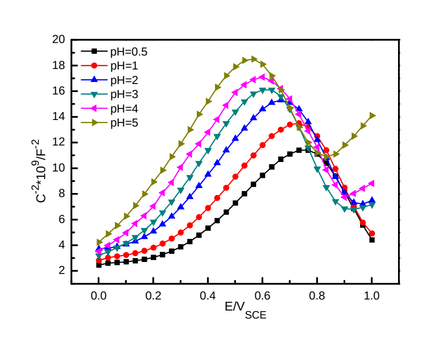


图 5 PH13-8Mo 在不同 pH 值的 Na_2SO_4 溶液中的 Mott-Schottky 曲线

Fig.5 The Mott-Schottky curve of PH13-8Mo with different pH value in Na_2SO_4 solution

图 5 所示为 PH13-8Mo 在其钝化区间 0.0-1.0V 的 Mott-Schottky 曲线。可以看出，PH13-8Mo 在不同 pH 值的 Na_2SO_4 溶液中的形成的钝化膜由 n 型半导体和 p 型半导体组成，当测试电位较低时，钝化膜的导电性主要由铁的氧化物中的电子载体控制，钝化膜为 n 型半导体，随着测试电位的升高，铁的氧化物中的电子空间电荷层不断耗尽，铬的氧化物中的空位充当主要的导电载体，钝化膜呈 p 型半导体[22,24]。

从图 5 中还可以看出，随着溶液 pH 值的升高，钝化膜由 n 型半导体转变为 p 型半导体所对应的电位降低，这表明在较低 pH 值的溶液中所形成的铁氧化物的可迁移电子量较多，即该半导体的施主密度较高，这和 n 型半导体所对应的直线斜率随着溶液 pH 值的升高而变大是一致的，随着溶液 pH 值的升高，半导体膜/电解质界面能带弯曲的增加而耗尽电子，从而电子耗竭层厚度增加，施主密度减小[23]. 由于半导体钝化膜中的施主密度是空间电荷层的非化学计量缺陷，施主密度高说明钝化膜中原子无序性排列缺陷多，因此钝化膜中的缺陷随着溶液 pH 值升高而减少[25]。在斜率为负的区间，钝化膜呈现 p 型半导体特性，在此区间内随着溶液 pH 值的升高，斜率变化不大，这表明 pH 值主要通过影响铁的氧化物中的可迁移电子浓度影响其腐蚀性能。

根据 Mott-Schottky 曲线可知，随着溶液 pH 值的升高，钝化膜的缺陷密度降低，致密性提高。因此，试样的耐腐蚀性能随之提高。

4 结论

（1）溶液的 pH 值能改变腐蚀的速率及腐蚀产物的形貌，在 pH0.5 和 pH1 的溶液中，试样发生了全面腐蚀，腐蚀产物均匀的覆盖在样品表面，随着溶液 pH 值的升高，钝化膜的钝化性能增强，试样的耐腐蚀性能提高，在 pH3，4，5 的溶液中，PH13-8Mo 能保持钝化状态，基本不腐蚀。

（2）溶液的 pH 值对马氏体沉淀硬化不锈钢 PH13-8Mo 的电化学腐蚀行为起着重要影响作用，随着溶液 pH 值的升高，阴极反应由析氢反应转变为吸氧反应，阳极由活性-钝化向直接钝化状态转变，试样的腐蚀电流密度、维钝电流密度减小，容抗弧的幅值增大，钝化膜的电阻和电化学转移电阻均增大，离子穿越钝化膜的阻力升高，钝化膜的厚度变大，钝化膜中缺陷密度降低，膜层对基体的保护作用升高，试样的腐蚀速率降低，耐蚀性提高。

（3）PH13-8Mo 在 pH 值大于 3 的溶液中可以形成完整致密的钝化膜，该钝化膜由铁氧化物和铬氧化物组成，溶液中 H^+的浓度减小，铁氧化物施主密度减小，钝化膜的厚度和致密性增加，耐蚀性增强。

参考文献：

[1] NingshenS, SakairiM, Suzuki K, et al. The corrosion resistance and passive film composition of 12%Cr and 15%Cr oxide dispersion strengthened steels in nitric acid media[J]. Corros. Sci.,2014,78:322

[2] LeiX W, Feng Y R, Zhang J X, et al. Impact of reversed austenite on the pitting corrosion behavior of super 13Cr martensitic stainless steel[J]. Electrochim. Acta,2016,191(10):640

[3] Kim JK, Kim YH, Lee J S, et al. Effect of chromium content on intergranular corrosion and precipitation of Ti-stabilized ferritic stainless steels [J]. Corros. Sci., 2010, 52:1847

[4] JungRH,TsuchiyaH, FujimotoS. XPS characterization of passive films formed on Type 304 stainless steel in humid atmosphere [J]. Corros. Sci., 2012, 58:62

[5] TomioA, SagaraM, DoiT, et al. Role of alloyed molybdenum on corrosion resistance of austenitic Ni-Cr-Mo-Fe alloys in H_2S-Cl^-environments[J].Corros. Sci., 2015, 98:391

[6]Nishimoto M, Ogawa J, Muto I, et al. Simultanious visualization of pH and Cl- distributions insides the crevice of stainless steel[J].Corros. Sci., 2016, 106:298

[7] Huang IW, Hurley B L, Yang F, et al. Dependance on temperature, pH and Cl- in the uniform corrosion of aluminum alloys 2024-T3,6061-T6, and 7075-T6[J]. Electrochim. Acta,2016,191:242

[8] Wang S Y, Ming H L, Ding J, et al. Effect ofH_3BO_3 on corrosion in 0.01M NaCl solution of the interface between low alloy steel A508 and alloy 52M[J]. Corros. Sci.,2016,102:469

[9] Zafar MN, RihanR, Al-HadhramiL. Evaluation of the corrosion resistance of SA-543 and X65 steels in emulsions containing H_2S and CO_2 using a novel emulsion flow loop[J].Corros.Sci.,2015,94:275

[10]CalabreseL, AleanoM, ProverbioE, et al. Monitoring of 13% Cr martensitic stainless steel corrosion in chloride solution in presence of thiosulphate by acoustic emission technique[J]. Corros. Sci., Aviailable online 6 May 2016

[11]Wei L, Peng X L, Gao K W. Corrosion of low steel and stainless steel in supercritical CO_2/H_2O/H_2S systems[J]. Corros. Sci.,Available online 2 June 2016

[12] Huang J B, WuX Q, HanE-H. Electrochemical Properties and Growth Mechanism of Passive Films on Alloy 690 in High-Temperature Alkaline Environments[J]. Corros. Sci.,2010,52: 3444

[13] Kim H, AcdonaldD. Measurement of Steady-State Hydrogen Electrode Reactions on Alloy 600 and 690 Tubes[J]. Corros. Sci., 2010,52: 1139

[14] MengF J,Han E-H, Wang J Q, et al. Local corrosion behavior of scratches on nickel-base Alloy 690TT[J]. Electrochim. Acta, 2011, 56: 1781

[15]胡艳玲，胡融刚，邵敏华等.不锈钢钝化膜形成和破坏过程的原位ECSTM研究[J].金属学报，2001，37（9）：965

Hu Y L, Hu R G, Shao M H, et al.In situ ECSTM investigation on formation and breakdownof passive film for polycrystalline stainless steel[J]. Acta metal. Sin.2001,37(9): 965

[16]曹楚南.腐蚀电化学[M].北京：化学工业出版社, 1990

Cao C N. Electrochemistry of corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press,1990

[17]钟平，肖葵，董超芳等.超高强度钢组织、性能与腐蚀行为[M]. 北京：科学出版社，2014

Zhong P, Xiao K, Dong C F, et al.Microstructure, properties and corrosion behavior of ultra high strength steel[M].Beijing: Science Press, 2014

[18]Belo M D C, HakikiN E, Ferreira MGS. Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements[J]. Electrochim.Acta, 1999,44:2473

[19] SchultzeJW, LohrengelMM. Stability, Reactivity and breakdown of passive films.Problem of recent and future research[J]. Electrochim. Acta, 2000,45:2499

[20]林玉华，杜荣归，胡融刚等.不锈钢钝化膜耐蚀性与半导体特性的关联研究[J].物理化学学报，2005，21（7）：740

Lin YH, Du RG, Hu RG, et al. A correlation study of corrosion resistance and semiconductor

properties for the electrochemically modified passive film of stainless steel[J]. Acta Phys. Chim. Sin., 2005, 21 (7): 740

[21]李党国，陈大融，冯耀荣等. 22Cr 双相不锈钢钝化膜组成及其半导体性能研究[J].化学学报，2008，66（21）：2329

Li DG,Chen DR,Feng YR, et al.Investigation on the composition and semi-conductive property ofthe passive film on 22Cr duplex stainless steel[J]. ActaChim. Sin. 2008, 66 (21): 2329

[22] MontemorMF, FerreiraMGS, HakikiNE, et al. Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 304L stainless steel and nickel based alloysin high temperature aqueous environments[J]. Corros. Sci.,2000,42:1635

[23] NingshenS,MudaliUK, Mittal V K,et al.Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels[J],Corros. Sci., 2007, 49: 481

[24] Liu C T, Wu JK. Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution[J].Corros. Sci.,2007,49:2198

[25] Fattah-alhosseiniA, SoltaniF, ShirsalimiF,et al. The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316L and AISI 321 stainless steels: A test of the point defect model(PDM), Corros. Sci.,2011,53:3186